

Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Leipzig

## Eine Ditritylverbindung der Fructose

Von **Burckhardt Helferich**

(Eingegangen am 4. Juli 1936)

Vor längerer Zeit ist eine Monotrityl-d-fructose beschrieben<sup>1)</sup>. Sie hat zur Synthese einer Octacetyl- $\beta$ -d-Glucosido-d-fructose<sup>1)</sup> geführt, die in letzter Zeit erneut auf anderem Wege von P. Brigl gewonnen wurde<sup>2)</sup>.

Behandelt man Fructose in Pyridin nicht, wie in der ersten Arbeit<sup>1)</sup> mit einem Mol., sondern mit 2 Mol. Tritylchlorid, so kann in brauchbarer Ausbeute eine Ditrityl-d-fructose mit etwa 2 Pyridin krystallisiert gewonnen werden. Auch die pyridin-freie Substanz ließ sich, allerdings nur amorph, aber analysenrein darstellen. Krystallisierte Acylderivate oder Äther konnten bis heute nicht gewonnen werden, doch ließ sich in die Konstitution auf andere Weise ein Einblick gewinnen. Die Substanz reagiert mit Hydroxylamin glatt zu einem Oxim. Dieses Ditrityl-fructos-oxim ist identisch mit einer Substanz, die aus Fructos-oxim durch Behandeln mit 2 Mol. Tritylchlorid in Pyridin entsteht. Da es bei der glatten Reaktion mit Tritylchlorid in beiden Fällen (Fructose und Fructosoxim) am wahrscheinlichsten ist, daß die beiden primären Hydroxyle am 1- und am 6-Kohlenstoffatom trityliert werden, so ist die neue Substanz wohl eine 1-6-Ditrityl-d-fructose, die — dafür sprechen Oximierung und das Fehlen der Mutarotation — wahrscheinlich als Ketoform vorliegt, wie dies ja für manche Fructose-derivate auch sonst angenommen wird.

Es steht zu hoffen, daß in der neuen Substanz ein brauchbares Ausgangsmaterial für Fructosid-synthesen gewonnen ist.

<sup>1)</sup> B. Helferich u. H. Bredereck, Ann. Chem. **465**, 180 (1928).

<sup>2)</sup> Ber. **69**, 1219 (1936).

Die Arbeit, deren Anfänge schon eine Reihe von Jahren zurückliegen, ist durch die wertvolle Mithilfe der Herren G. Pyl, H. Paukert und E. Günther gefördert worden. Ihnen sei auch an dieser Stelle gedankt.

## Versuche

### Ditrityl-d-fructose

35 g reine, wasserfreie Fructose werden in 25 ccm abs. Pyridin gelöst, die Lösung mit 110 g Tritylchlorid (2 Mol.) versetzt und 2 Tage bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Die ganze Masse geseht zu einem dicken Krystallbrei (die Krystallisation kann durch Impfen und Reiben erheblich beschleunigt werden). Da die Krystalle sich durch Absaugen nur schlecht und unvollkommen von der zähen Mutterlauge trennen lassen, wird die ganze Masse in 250 ccm heißem Methanol gelöst und diese Lösung in Eiswasser eingerührt. Die zunächst sirupös ausfallende Substanz wird beim Verrühren unter mehrmals gewechseltem Wasser allmählich fest und kann dann im Mörser zerrieben und durch mehrfaches Waschen mit Wasser ziemlich rein erhalten werden, allerdings nicht in erkennbar krystalliner Form. Ausbeute fast quantitativ. Ob dies Rohprodukt einheitlich ist, wurde nicht entschieden. Einheitlich krystallisiert mit etwa 2 Mol Krystallpyridin läßt sich die Substanz, allerdings unter Verlusten, durch mehrfaches Umkrystallisieren aus etwa  $1\frac{1}{2}$  Teilen Pyridin erhalten. Das bei diesem Umkrystallisieren recht langwierige Absaugen läßt sich durch Verrühren des Krystallbreis mit wenig Petroläther erheblich abkürzen. Ausbeute etwa 40 g. Die Substanz schmilzt bei 96—97°. Sie reduziert Fehlingsche Lösung. Längeres Erhitzen mit Säuren, auch schon mit starker Essigsäure spaltet die Trityl-reste als Tritanol ab. Proben, die längere Zeit im Exsiccator über Kaliumbisulfat gestanden hatten, gaben beim Trocknen unter vermindertem Druck bei 94° im Lauf von 12 Stunden über Phosphor-pentoxyd 20,32 und 20,80% Pyridin ab. Für 2 Mol Pyridin berechnen sich 19,22%.

Größere Mengen erhält man leichter als durch Trocknen auf die folgende Weise pyridinfrei: Die lufttrockne, pyridinhaltige, krystallisierte Substanz wird in etwa 4—5 Volumteilen

Benzol kalt gelöst, das Pyridin durch Schütteln mit Kalium-bisulfat-lösung völlig entfernt, die Benzollösung mit Natrium-sulfat getrocknet, zum dicken Sirup eingedampft, dieser mit 2—3 Volumteilen abs. Äther aufgenommen und dann das Lösungsmittel unter vermindertem Druck verjagt. Es hinterbleibt ein voluminöser schaumiger, pulverisierbarer Rückstand, die pyridinfreie Ditrityl-fructose in amorphem Zustand. Durch Umkrystallisieren aus Pyridin wird sie leicht wieder mit etwa 2 Pyridin krystallisiert erhalten.

3,330 mg Subst. (pyridinfrei): 9,677 mg CO<sub>2</sub>, 1,781 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>43</sub>H<sub>38</sub>O<sub>8</sub> (650,3) Ber. C 79,35 H 5,89 Gef. C 79,26 H 5,99.

Die Drehung wurde in Chloroform an einem krystallisierten Präparat bestimmt, das noch 16,1<sup>0</sup>/<sub>100</sub> Pyridin enthielt:

$$(\alpha)_D^{22} = + 0,92 \times 6,8297 / 0,2461 \times 1 \times 1,469 = + 17,5^{\circ}$$

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Petroläther, in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln löslich.

#### Oxim der Ditrityl-d-fructose

Aus 0,3 g salzsaurem Hydroxylamin in 0,3 ccm Wasser und 2 ccm Natrium-äthylatlösung (1,1 g Natrium in 19,5 ccm abs. Alkohol), Absaugen des Kochsalzes und 2-maliges Nachwaschen mit je 5 ccm abs. Alkohol wird eine alkoholische Lösung von Hydroxylamin (im ganzen etwa 12 ccm) hergestellt. Diese wird zu einer Lösung von 1 g pyridinfreier Ditrityl-fructose in 10 ccm abs. Alkohol zugegeben. Das Oxim krystallisiert nach einiger Zeit in einer Ausbeute von 0,6 g aus.

Durch Umkrystallisieren aus etwa 80 Volumteilen abs. Alkohol wird es gereinigt. Es schmilzt unter Zersetzung bei etwa 186<sup>0</sup>, nachdem es sich einige Grade vorher schon zu verfärben beginnt. Der Schmelzpunkt ist von der Geschwindigkeit des Erhitzens abhängig. Die Drehungsbestimmung in abs. Pyridin ergab:

$$(\alpha)_D^{18} = - 0,45 \times 1,4833 / 0,0376 \times 1 \times 0,981 = - 18^{\circ}$$

3,777 mg Subst.: 10,764 CO<sub>2</sub>, 1,994 H<sub>2</sub>O. — 4,377 mg Subst.: 0,088 ccm N (18<sup>0</sup>, 754 mm).

C<sub>44</sub>H<sub>41</sub>O<sub>8</sub>N (679,33) Ber. C 77,73 H 6,08 N 2,06  
Gef. „ 77,72 „ 5,91 „ 2,34

Das Oxim ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Chloroform.

Dieselbe Substanz entsteht durch Behandeln des Fructose-oxims mit Trityl-chlorid. 2 g Fructose-oxim<sup>1)</sup> (1 Mol.) werden in 16 ccm abs. Pyridin aufgelöst, 6 g (fast 2 Mol.) Tritylchlorid zugegeben und die Mischung 14 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Unbekümmert um eine etwaige krystalline Ausscheidung wurde die ganze Masse in Wasser gegossen, der ausfallende Sirup mehrfach mit Wasser durchgeknetet, dann in Benzol gelöst, diese Lösung mit Bisulfatlösung pyridinfrei gewaschen, mit Calciumchlorid getrocknet und der nach dem Verdampfen des Benzols (unter vermindertem Druck) zurückbleibende Sirup in 12 ccm gew. Alkohol gelöst. Es krystallisiert nach einiger Zeit das Ditrityl-fructosoxim aus; durch Umkrystallisieren aus Alkohol wird es wie das auf die andere Weise (vgl. oben) hergestellte Produkt gereinigt. In Zusammensetzung, Drehung, Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und Löslichkeit erweist es sich mit der oben beschriebenen Substanz als identisch.

---

<sup>1)</sup> A. Wohl, Ber. **24**, 995 (1891).